

CODE VAN GOEDE PRAKTIJK VOOR HET GEBRUIK VAN
ALTERNATIEVE BODEMONDERZOEKSTECHNIEKEN

LIBS (handheld)

(Laser Induced Break-down Spectroscopy)



Beschrijving van de techniek

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is een quasi non-destructieve laser-gebaseerde techniek die in-situ analyses uitvoert op elementniveau van (homogeen) bodemmateriaal. Na activatie van het materiaal, worden karakteristieke atomische emissielijnen van de aanwezige elementen (spectrale signatuur) gecapteerd door het apparaat. Met het apparaat kan de aanwezigheid van verschillende elementen en de relatieve samenstelling van het monster worden bepaald. De techniek wordt in Europa vooral ingezet voor materiaalcontrole of in academisch onderzoek. De unieke eigenschappen van LIBS zoals de snelle analysetijd, multi-element detectie, hoge spatiale resolutie en de mogelijkheid van in-situ analyse, zijn interessant.

ALGEMENE INFORMATIE

A. Bodemcomponenten

De techniek kan toegepast worden voor het onderzoek naar de aanwezigheid van verontreinigingen in volgende bodemcomponenten:

Bodemfase		Opmerkingen
Bodemmatrix	X	Watergehalte en korrelgrootte beïnvloeden het resultaat. Metingen in de verzadigde zone zijn minder nauwkeurig.
Grondwater	-	Plasmalicht emissie-metingen kunnen enkel uitgevoerd worden op vloeistoffen of gasen in labo-omstandigheden
Bodemlucht	-	Plasmalicht emissie-metingen kunnen enkel uitgevoerd worden op vloeistoffen of gasen in labo-omstandigheden

B. Geanalyseerde verontreinigingsparameters

Met de techniek kunnen volgende verontreinigingsparameters onderzocht worden :

Verontreinigingsparameter	Bodemmatrix	Grondwater	Bodemlucht	Opmerkingen
Aromaten(BTEX)	-	-	-	
Gechloroerde solventen (VOCL, CL-ethen, Cl-ethaan, gechloroerde aromaten)	-	-	-	
PAK	-	-	-	
Vluchtige KWS (C5-C10)	-	-	-	
Minerale Olie (C10-C40)	-	-	-	Enkel in wetenschappelijk onderzoek
Zware Metalen (+Kobalt)	X	-	-	Enkel in wetenschappelijk onderzoek
Cyaniden	-	-	-	
LNAPL	-	-	-	
DNAPL	-	-	-	

Verontreinigingsparameter	Bodemmatrix	Grondwater	Bodemlucht	Opmerkingen
Andere	X	-	-	Chemische elementen 'Periodiek systeem der elementen' behalve H, F, Cl, Br, N, O, Rb, Cs, S

C. Terreinkenmerken toepassingsgebied

De alternatieve bodemonderzoekstechniek is toepasbaar bij volgende omgevingskenmerken:

Bodemtype		Opmerkingen
Puin	-	
Zand	X	Fijner zand met een korrelgrootte van 75 µm vertoont meer LIBS emissie lijnen met een lagere relatieve standaardafwijking dan partikels met een 2 mm korrelgrootte
Leem	X	
Grind	-	
Veen	-	
Klei	X	
Zandsteen	X	
Andere... (leisteel, metamorf gesteente, krijt)	-	
Hydrogeologische karakteristieken		
Heterogeen en doorlatend	X	
Heterogeen en matig doorlatend	X	
Heterogeen en ondoorlatend	X	
Diepte		
Oppervlakkig	X	
1-5 m-mv	X	Bovengrondse analyse van staal op diepte
5-10 m-mv	X	Bovengrondse analyse van staal op diepte
10-15 m-mv	X	Bovengrondse analyse van staal op diepte
>15 m-mv	X	Bovengrondse analyse van staal op diepte
Bodembedekking		
Geen bodembedekking	X	
Klinkers	X	
Kasseistenen	X	
Tegels	X	
Asfalt	X	
Beton	X	
Andere...	-	
Minimale werkdimensie		
Dimensies l x b x h	-	Draagbaar toestel
Techniek toepasbaar voor verontreinigde zone met:		
Kleine oppervlakte (1-5 m ²)	-	Duur wanneer slechts toegepast voor kleine oppervlakte.
Medium oppervlakte (5 – 200 m ²)	X	Draagbaar toestel, snelle screening van grote oppervlaktes
Grote oppervlakte (>200 m ²)	X	Draagbaar toestel, snelle screening van grote oppervlaktes

D. Fysicochemische parameters

Met de techniek kunnen volgende fysicochemische parameters worden geanalyseerd :

Fysicochemische parameters	Bodemmatrix	Grondwater	Bodemlucht	Opmerkingen
pH	-	-	-	
EC	-	-	-	
Temperatuur	-	-	-	
Hydraulische conductiviteit	-	-	-	

E. Werkingsprincipe

LIBS is een atomaire emissie spectroscopie techniek die hoogenergetische laserpulsen gebruikt om stalen optisch te exciteren.

De interactie tussen de gerichte laserpulsen en het staal resulteert in plasma bestaande uit geïoniseerd materiaal aan de oppervlakte. Door de afkoeling van het plasma worden karakteristieke fotonen uitgezonden en gemeten om de aanwezigheid en concentratie van elementen te meten ter hoogte van de staalnamelocatie. Het uitgezonden licht wordt door optische fibers getransporteerd. De polychromatische straling wordt door zogenaamde diffractie-roosters verstrooid in één of meer spectrometers en gedetecteerd in een detector (afhankelijk van het model). Met het apparaat kan de aanwezigheid van verschillende elementen en de relatieve samenstelling van het monster worden bepaald. Door middel van spectrale verwerkingsalgoritmes, zijn bij sommige toestellen ook kwantitatieve chemische analyses mogelijk.

Afhankelijk van het toestel is de golflengte waarover kan gemeten worden en bijgevolg de range aan elementen die kunnen worden gedetecteerd, verschillend. De meest recente LIBS toestellen bevatten fabriekskalibraties voor de elementen die ze kunnen detecteren. In de meeste modellen is ook de mogelijkheid ingebouwd om *user-defined* kalibraties te gebruiken, aangepast aan de lokale geochemie.

F. Aanvullende informatie

Aanvullende informatie is opgenomen in onderstaande tabel:

Aanvullende informatie	Opmerkingen
Aard van de techniek	Fysisch - Sensor
Meetfrequentie / meetsnelheid	Continu
Tijd nodig om de meetresultaten te bekomen	Afhankelijk van model – enkele seconden /meting (op terrein)
Presentatie / visualisatie resultaten	Relatieve concentratie elementen (spectrale signatuur)/ 2D Grafisch / kaart / kwantiteit / 3D De gemeten gegevens in functie van de diepte: bodemopbouw, respons detectoren, EC
Ervaringsniveau veldwerker	Beperkt – voor kalibratie medium ervaring
Aard van het meetresultaat	Semi-Kwantitatief: de alternatieve onderzoekstechniek resulteert in concentraties die verder moeten gekalibreerd, omgerekend of gecorrigeerd worden met conventionele bodemonderzoekstechnieken en – analyses.
Nauwkeurigheid / Detectielimiet / Meeteenheid	>10 ppm OF relatief percentage 0,001 % (om te rekenen naar mg/kg, bij metingen onder ideale omstandigheden)
Kostprijs gebruik	+/- 500 € (excl. BTW) per dag (enkel huur apparaat)
Kostprijs aankoop	+/-25 000 €

TECHNISCHE VOORSCHRIFTEN

A. Richtlijnen vóór gebruik op terrein

1. Respons test en/of kwaliteitsvoorwaarden:

Een respons test mag uitgevoerd worden voor de start van de metingen, om te evalueren of het materiaal iets registreert.

2. Kalibratie

De meest recente LIBS toestellen bevatten fabriekskalibraties voor de elementen die ze kunnen detecteren (afhankelijk van het spectraal bereik van het toestel). In de meeste modellen is ook de mogelijkheid ingebouwd om *user-defined* kalibraties te gebruiken, aangepast aan de lokale geochemie. De methode staat beschreven in de handleiding van de toestellen.

De meest nauwkeurige resultaten worden verkregen wanneer de stalen gehomogeniseerd en gezeefd worden, de stalen droog zijn (lage vochtigheidsgraad) en bij fijne partikels. Fijner zand met een korrelgrootte van 75 µm vertoont meer LIBS emissie lijnen met lagere relatieve standaardafwijking dan partikels met een 2 mm korrelgrootte (ideale meetomstandigheden). Er wordt vaak gewerkt met een staalvoorbereider, die pellets vormt van de bodemonsters. Door kalibratie en validatie kunnen veldmetingen gebruikt worden als semi-kwantitatieve metingen.

In wetenschappelijk onderzoek werd ook reeds geobserveerd dat meervoudig laserpulsen geen significant positief of negatief effect heeft op het meten van concentraties.

3. Intensiteit van gebruik van de alternatieve techniek
 - a. In Brussel en België wordt deze techniek weinig tot nooit gebruikt voor de identificatie van verontreiniging in de bodem
 - b. Wereldwijd wordt deze techniek vooral nog toegepast in academisch onderzoek, al wint de techniek aan populariteit door zijn unieke eigenschappen.

B. Beschrijving werkwijze terrein

1. Boring tot de gewenste diepte. Verdeling van het profiel in de gewenste intervallen.
2. Preparatie staal on site. Homogeniseren en zeven van monster. Afhankelijk van beoogde nauwkeurigheid kunnen stalen gecompacteerd worden tot pellet (sample puck).
3. Meting met draagbaar LIBS toestel. Richten van het toestel op het staal, uitzenden van een laser.
4. Aflezen van resultaten op toestel in p.p.m. of volume %.
5. Uitlezen van resultaten voor verdere interpretatie.

C. Richtlijnen na verwerving resultaten

Validatie van de resultaten :

De resultaten zijn semi-kwantitatief : een concentratie als resultaat maar dit resultaat moet nog gekalibreerd, afgetoetst of omgerekend worden met een klassieke meetmethode.

- a. De expert dient te onderbouwen dat de alternatieve techniek voldoende representatief is. De concentraties geregistreerd on-site dienen bevestigd te worden door analyse van duplo-stalen in een labo. De correlatie tussen de veld- en labogegevens bepaalt de betrouwbaarheid van de veldgegevens.
- b. Het percentage controlemetingen op het totaal aantal metingen is afhankelijk van de onderzoeksopzet.

VEILIGHEIDSVOORSCHRIFTEN SPECIFIEK VOOR DE TECHNIEK
--

Er wordt door de toestellen een laserstraal uitgezonden. De onzichtbare straling is gevaarlijk. Vermijd blootstelling aan de laserstraling. Een aangepaste veiligheidsbril is aangewezen voor de lasergebruiker.

Om de veiligheid van de veldwerkers te kunnen garanderen zijn standaard persoonlijke beschermingsmiddelen bij het gebruik van de alternatieve bodemonderzoekstechniek noodzakelijk.

A. Leveranciers van de alternatieve bodemonderzoekstechniek (apparaat)

- Europa, wereldwijd
 - SciAps – Z300
 - Hitachi Handheld LIBS analysers (Vulcan Smart / Vulcan Expert)
 - StellarCASE-LIBS Portable Elemental Analyzer - (Kaplan Scientific)
 - EOS 500 - Handheld LIBS Bruker
- Staalvoorbereiding
 - Sample pelletizing Reflex Press™

B. Bibliografie - Literatuur

- Rapid detection of soils contaminated with heavy metals and oils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), 2013, K. Gibaek et al.
- Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments, 2001, R.T. Wainner et al.
- SciAps – Industries – Geochemical
- VM ViSion - Direct Measurement of Lithium in the field using SciAps Z300 Hand Held LIBS.